

DOCKET NO.: 213050US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Yoshiharu TSUJITA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/02737

INTERNATIONAL FILING DATE: 26 April 2000

FOR: ADSORBENTS MADE OF STYRENE POLYMERS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11/125960	06 May 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP00/02737**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

1000 VEN 3 G 11/20/1960

4 1/2 X 7 1/2

PCT/JP00/02737

日本特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/02737

26.04.00

09/926453

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 5月 6日

RECD 26 JUN 2000

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第125960号

出願人

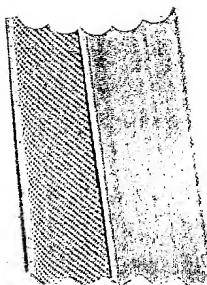
Applicant(s):

出光石油化学株式会社

4

PRIORITY  
DOCUMENT

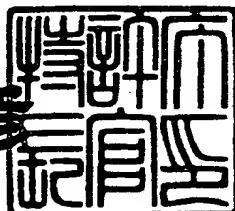
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 6月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3042360

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0026

【提出日】 平成11年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 12/00

B01D 15/00

【発明の名称】 スチレン系重合体からなる吸着体

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区御器所町

名古屋工業大学内

【氏名】 辻田 義治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

【氏名】 鞠津 典夫

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代表者】 河野 映二郎

【代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平11-12596

【包括委任状番号】 9201726

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチレン系重合体からなる吸着体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を有機化合物とコンプレックスを形成させた状態で成形したのち、成形体から前記スチレン系重合体の結晶構造を実質的に変えることなく前記有機化合物を除去して製造されたことを特徴とするスチレン系重合体からなる吸着体。

【請求項2】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体をそれと親和性を有する有機化合物に溶解させたのち成形し、得られた成形体から前記有機化合物を除去して製造されたことを特徴とするスチレン系重合体からなる吸着体。

【請求項3】 成形が溶融キャスト法によりなされる請求項2記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

【請求項4】 有機化合物の除去が減圧下での蒸発によりなされる請求項2又は3に記載のスチレン系重合体からなる吸着体

【請求項5】 有機化合物が芳香族系化合物である請求項1～4のいずれかに記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

【請求項6】 有機化合物の吸着体であって、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を、前記有機化合物又はそれと同程度の分子の大きさを有する溶媒とのコンプレックスを形成させた状態で成形したのち、得られた成形体から前記スチレン系重合体の結晶構造を実質的に変えることなく前記有機化合物又は溶媒を除去して製造されたことを特徴とする有機化合物の吸着体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる吸着体に関するもので、さらに詳しくは、吸着しようとする有機化合物と同等の分子の大きさの細孔を有する主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる吸着体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ガス又は液体中からそこに含まれる炭化水素化合物や燃料や溶剤等の有機化合物を除去する方法としては、従来、ガスや液体をゼオライトや活性アルミナ等の吸着材を充填した吸着塔内に供給し、上記の吸着材で有機化合物を吸着させ、除去する方法が採用されている。また、吸着材に吸着された有機化合物は、吸着塔内に水蒸気等を供給し、吸着材から脱着させ、水蒸気と共に排出させ、回収し、再利用されている。

## 【0003】

しかしながら、上記で使用されている無機多孔性物質は、結晶の形態に制限があるために、吸着できる有機化合物の大きさに限界があったり、該化合物の大きさに一致した構造とはならないために分子形状が類似した化合物を選択的に吸着できないという欠点がある。

また、印刷工場、塗装工場等で上記のような装置を設けることが困難な場合においては、溶媒の除去や回収が十分に行われておらず、簡便な有機化合物の除去、回収方法が望まれている。

## 【0004】

さらには、液体中の不純物を蒸留することなく、効率よく除去、回収する方法も望まれている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ガス又は液体中の有機化合物を選択的に効率よく吸着できる吸着体を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、シンジオタクチックポリスチレンを有機化合物とコンプレックスを形成させると共にそれを成形し、その有機化合物を蒸発させて製造したものを用いると有機化合物を選択的に効率よく吸着できることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した

ものである。

【0007】

即ち、本発明は、以下を提供するものである。

(1) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を有機化合物とコンプレックスを形成させた状態で成形したのち、成形体から前記スチレン系重合体の結晶構造を実質的に変えることなく前記有機化合物を除去して製造されたことを特徴とするスチレン系重合体からなる吸着体。

(2) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体をそれと親和性を有する有機化合物に溶解させたのち成形し、得られた成形体から前記有機化合物を除去して製造されたことを特徴とするスチレン系重合体からなる吸着体。

(3) 成形が溶融キャスト法によりなされる上記(2)に記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

(4) 有機化合物の除去が減圧下での蒸発によりなされる上記(2)又は(3)に記載のスチレン系重合体からなる吸着体

(5) 有機化合物が芳香族系化合物である上記(1)～(4)のいずれかに記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

(6) 有機化合物の吸着体であって、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を、前記有機化合物又はそれと同程度の分子の大きさを有する溶媒とのコンプレックスを形成させた状態で成形したのち、得られた成形体から前記スチレン系重合体の結晶構造を実質的に変えることなく前記有機化合物又は溶媒を除去して製造されたことを特徴とする有機化合物の吸着体。

【0008】

なお、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と有機化合物のコンプレックスとは、そのスチレン系重合体が結晶構造をある程度維持しながら、有機化合物をその結晶構造中に取り込んだ状態をいう。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

1. 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

シンジオタクチックポリスチレン構造を有するスチレン系重合体（以下、「シンジオタクチックポリスチレン」又は「S P S」と呼ぶことがある）において、シンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C-NMR}$ )により定量される。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペントッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペントッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。

#### 【0010】

なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

#### 【0011】

これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ( $p$ -メチルスチレン)、ポリ( $m$ -メチルスチレン)、ポリ( $p$ -ターシャリーブチルスチレン)、ポリ( $p$ -クロロスチレン)、ポリ( $m$ -クロロスチレン)、ポリ( $p$ -フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構成単位を

含む共重合体が挙げられる。

【0012】

本発明において、上記のスチレン系重合体は、重量平均分子量として、通常、数千～100万、好ましくは、1万～50万のものを用いることができる。

上記のような主としてシンジオタクチックポリスチレンの製造方法については、公知の方法を用いればよいが、例えば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系单量体（上記スチレン系重合体に対応する单量体）を重合する方法等が挙げられる（特開昭62-187708号公報等）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）及びこれらの水素化重合体についても同様に公知の方法、例えば、特開平1-46912号公報、特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0013】

2. 上記スチレン系重合体からなる吸着体の製造方法

有機化合物を選択的に吸着する本発明の吸着体を製造する方法としては、その代表例として、S P Sをその有機化合物又はそれと同等の分子の大きさを有する溶媒とコンプレックスを形成させ、さらに溶液キャスト方法によりS P S膜を調製し、比較的低温で長時間の熱処理を行って、コンプレックス中の有機化合物又は溶媒を脱離させることにより、当該有機化合物の寸法・形状のサイトを形成させる製造方法が挙げられる。

【0014】

溶液キャスト方法においては、溶媒にもよるが、S P S濃度として、0.1～50重量%が好ましく、0.5～10重量%がより好ましい。また、キャスト直後の膜厚みが10～1000μmにキャスト条件を調製するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、所望のサイトが形成されない場合がある。

その後の熱処理は、温度-50～200℃、好ましくは、-20～180℃、処理時間としては、10秒～8時間、好ましくは、30秒～1時間とするのがよい。この範囲を逸脱すると、所望のサイトが形成されない場合がある。

【0015】

有機化合物又は溶媒の脱離方法としては、真空下で行う方法も挙げられる。その場合は、余りに急激な圧力変化で所望のサイトを破壊しないように徐々に真空排気するのが好ましい。

また、SPSのパウダーやペレットを有機化合物又は同等の分子の大きさを有する溶媒に溶解させ、コンプレックスを形成するような条件下で、真空乾燥させることによっても、当該有機化合物の寸法・形状のサイトを形成させる吸着体を製造することができる。

#### 【0016】

また、コンプレックスを形成したものやその成形過程でコンプレックスを形成させるような条件下で、一般的な合成纖維の製造に用いられる溶融紡糸手法により、纖維とし、その纖維から有機化合物又は溶媒を脱離させることにより、当該有機化合物の寸法・形状のサイトを形成させる方法も挙げられる。

必要に応じて、上記纖維を延伸してもよい。

#### 【0017】

##### 3. 吸着可能な有機化合物

本発明の上記吸着体は、SPSとコンプレックスを形成できる有機化合物であればよいが、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、及びそれらの異性体等の芳香族系化合物、シス-デカリン、トランス-デカリン、メチレンクロライド、クロロホルム、カーボンテトラクロライド、アセトン等の非芳香族系化合物を挙げることができる。

#### 【0018】

SPSとのコンプレックスの形成のしやすさ等の面から、芳香族系化合物、特に、ベンゼン、トルエン、キシレンが好ましい。

また、有機化合物と同等の分子の大きさを有する溶媒としては、吸着させたい有機化合物の寸法・形状のサイトを形成できるものであればよいが、具体的には上記の有機化合物が考えられる。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例1】

1. 有機溶媒による吸着体の作成

シンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量（M<sub>w</sub>）=211,000、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）/数平均分子量（M<sub>n</sub>）=3.45、出光石油化学製シンジオタクチックポリスチレン（ニートポリマー））を100℃の温度でp-キシレン2重量%濃度の溶液とし、それをスピンドルキャスト法により成膜した。

これを真空オーブン中に入れ、10mmHg以下、90℃で、1時間の条件で処理を行って、吸着体1gを得た。

【0020】

2. 吸着体の効果

上記吸着体1gをp-キシレン、m-キシレンをそれぞれ1000ppm溶解させた水100mlに接触させ、室温にて一昼夜放置した。

その後、水中のp-キシレン、m-キシレンの濃度を測定したところ、p-キシレンは検出できなかった。m-キシレンの濃度はそのままであった。

【0021】

3. 吸着体の分析

上記の吸着体を自然乾燥させた後、その一部を加熱し、発生ガスの分析をガスクロマトグラフィーにて行ったところ、p-キシレンが検出された。

吸着体にp-キシレンが吸着されていたことと加熱によりp-キシレンの脱離・回収が可能であることがわかった。

【0022】

【実施例2】

1. 有機溶媒による吸着体の作成

シンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量（M<sub>w</sub>）=211,000、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）/数平均分子量（M<sub>n</sub>）=3.45、出光石油化学製シンジオタクチックポリスチレン（ニートポリマー））20gをトルエン100mlを用いて、80℃の温度にて膨潤させ、それを真空オーブン中に入れ、10mmHg以下、80℃で、1時間の条件で処理を行って、吸着体20gを得た。

【0023】

## 2. 吸着体の効果

上記吸着体5gをp-キシレン、m-キシレンをそれぞれ1000ppm溶解させた水500mlに接触させ、室温にて一昼夜放置した。

その後、水中のp-キシレン、m-キシレンの濃度を測定したところ、p-キシレンは検出できなかった。m-キシレンの濃度はそのままであった。

【0024】

## 【発明の効果】

本発明により、ガス又は液体中の有機化合物を選択的に効率よく吸着できる吸着体を提供できる。

また、この吸着体を用いれば、吸着した有機化合物を効率よく回収できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス又は液体中の有機化合物を選択的に効率よく吸着できる吸着体を提供する。

【解決手段】

(1) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体をそれと親和性を有する有機化合物に溶解させたのち成形し、得られた成形体から前記有機化合物を除去して製造されたことを特徴とするスチレン系重合体からなる吸着体。

(2) 成形が溶融キャスト法によりなされる上記(1)に記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

(3) 有機化合物の除去が減圧下での蒸発によりなされる上記(1)又は(2)に記載のスチレン系重合体からなる吸着体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

**PAGE BLANK (USPTO)**